

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-097475

(43)Date of publication of application : 08.04.1994

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 04-243271

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 11.09.1992

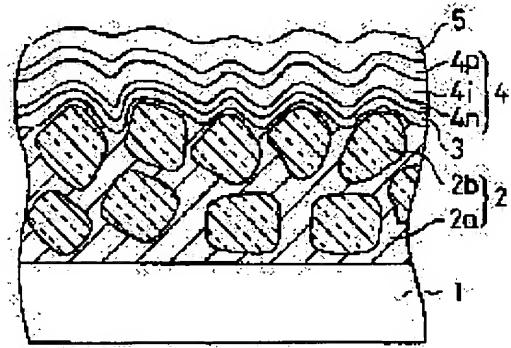
(72)Inventor : NOGUCHI SHIGERU  
IWATA HIROSHI  
SANO KEIICHI

## (54) PHOTOVOLTAIC DEVICE AND FABRICATION THEREOF

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a photovoltaic device having a surface uniform and fine to improve an optical absorption efficiency.

**CONSTITUTION:** There is employed an insulating film 2 containing insulating ceramic particles 2b on a substrate 1, and a photoelectric conversion part is formed on such an insulating film 2. Further, an amorphous silicon material containing hydrogen is irradiated with an energy beam whereby an uneven configuration is ensured on which the photoelectric conversion part is formed.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3222945

[Date of registration] 17.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-97475

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.CLS  
H 01 L 31/04

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

7376-4M  
7376-4M

H 01 L 31/04

M  
B

審査請求 未請求 請求項の数 3(全 7 頁)

(21)出願番号

特願平4-243271

(22)出願日

平成4年(1992)9月11日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 能口 篤

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 岩多 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 佐野 景一

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

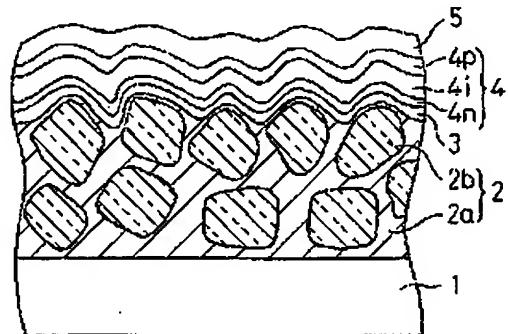
(74)代理人 弁理士 西野 卓嗣

(54)【発明の名称】 光起電力装置及びその製造方法

## (57)【要約】

【目的】 光吸収効率を高めるための表面凹凸形状が均一で且つ微細のものとする光起電力装置を提供することにある。

【構成】 基板(1)上の絶縁性セラミックス粒(2b)を含有した絶縁膜(2)を使用し、斯る絶縁膜(2)上に光電変換部を形成したことにより、また、水素を含有した非晶質シリコン材料にエネルギーームを照射したことにより凹凸形状とし、その上に光電変換部を形成したことがある。



(2)

特開平6-97475

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された、絶縁性セラミックス粒子を含む絶縁膜と、上記絶縁膜上に形成された背面電極と、上記背面電極上に形成された半導体から成る光電変換層と、上記光電変換層上に形成された透光性電極と、を具備したことを特徴とする光起電力装置。

【請求項2】 基板上に水素を含有した非晶質シリコン膜を形成する工程と、

上記非晶質シリコン膜に対して、エネルギービームを照射する工程と、

上記非晶質シリコン膜上に背面電極を形成する工程と、上記背面電極上に半導体から成る光電変換層を形成する工程と、

上記光電変換層上に透光性電極を形成する工程と、

から成ることを特徴とする光起電力装置の製造方法。

【請求項3】 基板上に、一導電型半導体、光活性層及び他導電型半導体から成る光電変換層を具備して成る光起電力装置の製造方法に於て、

上記一導電型半導体が、水素を含有した非晶質シリコン膜にエネルギービームの照射が施されて成ることを特徴とする光起電力装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、入射した光によるエネルギーを電気エネルギーに変換する光起電力装置及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 光起電力装置では、如何にして入射した光の殆どを吸収するかが問題となる。図6は、従来の光起電力装置の素子構造図である。図中の(51)は、光起電力装置の支持体となるガラスやセラミックス等からなる基板、(52)は基板(51)上に形成された金属膜から成る背面電極、(53)は背面電極(52)上に形成された非晶質シリコン膜を母材とする光電変換層、この光電変換層には膜面に平行なpin接合が形成されている。(54)は光電変換層(53)上に形成された光入射用の電極として機能する透光性電極である。この光起電力装置では膜形成面側から入射した光(55)を光電変換し電子と正孔とからなる光キャリアとして取り出すこととなる。

【0003】 この従来例光起電力装置にあっては、図示の如き凹凸形状を基板(51)の表面に施すことで、入射した光の有効利用が図られている。即ち、透光性電極(54)を経て入射した光(55)は、光電変換層(53)内を進行中、順次吸収していくものの、通常この光(55)は一度だけの進行ではこの光電変換層(53)に十分吸収されず、その一部は光電変換層(53)を通過し背面電極(52)にまで至ってしまう。

【0004】 斯る場合に、基板(51)の表面に上記凹凸形状を施しておくと、この凹凸形状はその基板表面に被覆された背面電極(52)の表面にまでその凹凸状態を反映さ

2

せる結果、その背面電極(52)の表面に生じた凹凸形状が効果的に光(55)を散乱反射させることとなり、再度この光を光電変換層(53)内に走行させることとなる。特に、この散乱反射された光の多くは、この光電変換層(53)の膜内を斜めに走行することから、この光電変換層(53)内を走行する距離がその光電変換層(53)の膜厚よりも実質的に長くなり、より多くの光吸収が可能となる。

【0005】 従って、斯様な凹凸形状を利用することによって光起電力装置としての光電変換効率の向上、とりわけ長波長光の吸収率が増加することによる、短絡電流の増加が成し得る。斯る光起電力装置に関しては、例えば特開昭62-76569号等に詳細に記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 然し乍ら、斯様な凹凸形状を備えた基板(51)を製造することは一般に幾つかの困難を伴う。

【0007】 つまり、この凹凸形状で有效地に光反射させるには、その凹凸形状の程度を微細なものとする必要がある一方、形成されたその凹凸形状の凸部はあまり鋭利なものであってはならない。即ち、その凸部があまりにも鋭利なものとなると、その後に形成される背面電極(52)や光電変換層(53)が極めて薄い膜であることからそれら膜を均一な膜厚を保った状態で形成することが困難となり、更には、形成された膜の膜内応力が大きく残留してしまい、そもそも光起電力装置としての特性が十分に得られないものとなってしまうからである。

【0008】 従来、斯る凹凸形状の製造方法としては、基板表面への機械加工や、薬剤等による化学エッティングによってなされることが多いが未だ幾つかの問題を有していた。

【0009】とりわけ、光起電力装置は、より多くの光を吸収するため、即ちより大きな出力を得るためにそもそも大面積の装置として作製する必要があることから、従来の上記方法によつてしては、大面積に亘った均一で且つ微細な凹凸形状を施すことはできなかった。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明光起電力装置の特徴とするところは、その基板上に形成した絶縁性セラミックス粒子を含む絶縁膜に、背面電極、光電変換層及び透光性電極を備えていることにあり、又、本発明光起電力装置の製造方法の特徴とするところは、基板上に水素を含有した非晶質シリコン膜を形成し、これにエネルギービームを照射するとともに、該非晶質シリコン膜の表面に、順次背面電極、光電変換層そして透光性電極を形成することにある。

【0011】 さらに、本発明光起電力装置の製造方法の特徴とするところは、光電変換層を構成する一導電型半導体が、水素を含有した非晶質シリコン膜にエネルギービームを照射して成ることにある。

(3)

特開平6-97475

3

4

## 【0012】

【作用】本発明光起電力装置によれば、本装置の基板表面を凹凸形状とするために、絶縁性セラミックス粒を含む絶縁膜をその基板表面に設けることから、そのセラミックス粒の大きさを予め特定しておくことによって、上記凹凸形状の凹凸の程度を容易に制御することができる。またその絶縁性セラミックスとして粒形のものを使用することから、この絶縁性セラミックス粒によって得られる、その凹凸形状の頂部が球状となり、その絶縁膜の表面から鋭利に突出する虞がない。

【0013】従って、その凹凸形状による膜の破れが生ぜず、安定した光起電力特性を得ることができる。

【0014】又、本発明光起電力装置の製造方法によれば、水素を含有する非晶質シリコン膜にエネルギー一ビームを照射することにより、この非晶質シリコン膜中に含まれる水素が膜から噴出し、斯る噴出の際の圧力に因ってこの非晶質シリコン膜の厚みに局所的な大小ができることがある。これにより、この非晶質シリコン膜が形成された基板の表面には、光反射に適した微細な凹凸形状を施すことができる。

【0015】さらに、上記非晶質シリコン膜に導電特性を備えさせることにより、この非晶質シリコン膜を光電変換層を構成する一導電型半導体とし得、更にはそのエネルギー一ビームを照射により、膜内のドーパントがより活性化されることとなりキャリア取り出し用の電極と同程度の導電特性を有することと成り、所謂高極付斜とし\*

\* ても使用することができます。

【0016】斯る場合にあっては、光起電力装置としての光入射側電極或いは背面電極を省略することができ、特に、上記一導電型半導体を光入射側電極としても併せて機能させることで、従来の透明電極を使用する必要がなくなることから、そもそもこの透明電極を用いたことによる光損失を解消することができることとなり、光起電力装置としての光電変換効率の向上を図ることが可能となる。

## 10 【0017】

【実施例】図1は、本発明光起電力装置の第1の実施例の素子構造図である。図中の(1)はセラミックス等からなる基板、(2)は絶縁膜(2a)中にセラミックス粒(2b)を含む絶縁膜、(3)は絶縁膜(2)上に形成された銀等からなる背面電極、(4)は当該光起電力装置の光電変換層で、本例では非晶質シリコン(4n)、真性非晶質シリコン(4i)そしてp型非晶質シリコン(4p)の三層構造から成る。(5)は光入射側の酸化インジウム錫や酸化錫等からなる透光性電極である。

【0018】セラミックス粒(2b)を含んだ絶縁膜(2)以外は従来周知の材料であり、表1に上記光電変換層(4)の代表的な形成条件を示す。

## 【0019】

【表1】

層	基板温度 (°C)	R Fパワー (mW/cm <sup>2</sup> )	ガス流量 (sccm)	圧力 (Pa)	膜厚 (Å)
4 n	200	50	SiH <sub>4</sub> = 20 10ppmB <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> = 10	13.3	100
4 i	200	10	SiH <sub>4</sub> = 100	13.3	4000
4 p	200	100	SiH <sub>4</sub> = 20 1000ppmB <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /H <sub>2</sub> - 200 CH <sub>4</sub> = 20	13.3	100

【0020】本発明の特徴である絶縁膜(2)は以下のように形成される。セラミックス粒(2b)として粒径約5μmのアルミニナ粒を含むシリカ(SiO<sub>2</sub>)溶液を基板(1)の表面に塗布した後、約500°Cの温度で硬化させる。硬化後の絶縁膜(2)の膜厚としては、0.5μm～500μmが実用的な範囲である。また、セラミックス粒(2b)の粒径としては、0.1μm～10μmが代表的な範囲で

ある。

【0021】これにより、シリカはそのセラミックス粒(2b)を包み込むようにその粒間を埋めると共に、上記硬化後の絶縁膜(2)表面をセラミックス粒(2b)によって凹凸化することができる。

【0022】尚、本実施例では絶縁膜の膜厚は、硬化後約20μmとなるように設計したが、本発明者等の実験

(4)

特開平6-97475

5

によればこの膜厚は0.5 μm~500 μmの範囲において使用可能であることを確認している。又、本実施例の場合にあってはこの絶縁膜の表面に生じる凹凸の程度は約2 μmとなった。

【0023】表2は、上記実施例光起電力装置の特性値を示した表であり、同表には従来例光起電力装置のそれ\*

6

\*についても比較のために示してある。この従来例光起電力装置としては、本願発明の特徴であるセラミックス粒を含む絶縁膜に替え、シリカ基板からなる絶縁膜を使用したこと以外は、全く同様の構造としている。

【0024】

【表2】

	Voc (V)	Isc (mA/cm <sup>2</sup> )	PF	$\eta$ (%)
本発明	0.875	17.25	0.674	10.17
従来例	0.877	14.86	0.672	8.46

(照射条件AM1.5 100mW/cm<sup>2</sup>)

【0025】同表で明らかなように、本発明光起電力装置は従来例光起電力装置と比較して短絡電流が20%以上増加している。これは、本発明光起電力装置にあってはセラミックス粒による光反射が効果的に生じている結果、光吸収が有効に行われ短絡電流の増加が成し得たと考えられる。

【0026】本発明における絶縁膜は、前述した実施例で使用した塗布法による形成のみならず、所謂プラズマ溶射法によって形成された絶縁膜であってもよい。このプラズマ溶射法とは、空中に噴出されたパウダ状原料を※

※プラズマによるエネルギーによって分解し、これを膜形成のための材料とするものである。このプラズマ溶射法については例えば特開平4-45521号に詳細に記載されている。

【0027】このプラズマ溶射法による形成方法にあっては、表3に示すような原材料及びガスを利用することによって前記第1の実施例と同様に絶縁膜を形成することができる。

【0028】

【表3】

膜原料パウダ	SiO <sub>2</sub> (粒径5 μm)
凹凸形成パウダ	TiN (粒径10 μm)
キャリアガス	Ar (10 L/min each feeder)
トーチ基板間距離	15 cm
トーチDCパワー	10 kW
基板温度	800°C
圧力	10000 Pa

【0029】また、このセラミックス粒としては、上記アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の他にTiN、T<sub>x</sub>C等を使用することができる。

【0030】次に、本願発明の第2の実施例について説明する。この実施例に於ける基板表面に凹凸形状を施す方法は、水素を含有した非晶質シリコン膜にレーザーピーム等のエネルギーを照射することに因り、斯る水素の膜中からの爆発的な噴出現象を生じさせ、これにより、その非晶質シリコン膜の表面に凹凸形状を施すものである。

【0031】この噴出現象が生ずる基となる水素の膜中含有量と、その膜にエネルギーを照射したこと

によるその凹凸の程度との関係を示したのが図2である。横軸はエネルギー密度として利用したArFエキシマーレーザーのエネルギー密度であり、縦軸はその凹凸の程度を示したもので、同図には膜中の水素含有量として、(a)1.8%、(b)1.3%、(c)8%の3種類について示している。尚、これら水素含有量の調節は、後述する膜の形成温度を調整することによって行った。

【0032】同図から明らかのように、膜中の水素含有量とエネルギー密度と共に増加するにつれて、その凹凸の程度は急速に大きくなる。特に1.8%の水素含有量の場合にあってはエネルギー密度が200 mJ/cm<sup>2</sup>以上で急激に増加している。

(5)

特開平6-97475

7

【0033】図3は、その形成温度と膜中の水素含有量との関係を示す特性図である。同図によれば、形成温度200°Cから500°Cへと高温化するにつれて漸次減少することが分かる。従って、この形成温度による膜中の水素含有量の制御は極めて容易であり且つ再現性のよいものであることが分かる。

【0034】次に、この水素の噴出現象により凹凸形状を施した光起電力装置の特性について説明する。図4は、上記第2の実施例光起電力装置の特性を従来の光起電力装置の特性と比較したもので、同図には夫々の光感度特性を示している。本実施例光起電力装置(a)の具体的な素子構造は、前述した第1の実施例光起電力装置の絶縁膜(2)に替えて、エネルギーービームの照射による水素噴出で凹凸形状を施した非晶質シリコン膜を使用したこと以外、全く同様である。

【0035】実施例で使用した非晶質シリコン膜としては、その形成温度が約250°Cとし、膜厚が約3000Åの膜である。又、従来例光起電力装置(b)としては表2における従来例光起電力装置と同様のもので評価した。

【0036】同図によれば、本発明光起電力装置(a)では、600nm～800nmの長波長領域での光感度が大きく向上しており、入射した光、とりわけ長波長光を十分利用できていることから、水素噴出による凹凸形状が良好に形成できていることが分かる。

【0037】次に第3の実施例光起電力装置について、図5に示す素子構造図に従って説明する。本実施例光起電力装置の特徴とするところは、光電変換層を構成する一導電型半導体として、エネルギーービームの照射に起因する水素噴出により凹凸形状が施された半導体を使用したことにある。従って、この導電性半導体は、その凹凸形

8

\*状によって、光の利用効率を高める役割を担うと共に、光電変換機能を有する光電変換層を構成する半導体膜としての役割も担うこととなる。

【0038】図5中の、(51)はセラミックス等からなる基板、(52)はアルミニウム等の金属からなる背面電極、(53)は背面電極(52)上に形成された光電変換層で、この層は主にn型の非晶質半導体(53n)、i型の非晶質半導体(53i)、そしてp型の非晶質半導体(53p)の3層により構成されている。(54)は光電変換層(53)上に鋼層形成された酸化インジウムや酸化錫等からなる透明導電膜である。光電変換層として使用した非晶質半導体としては、プラズマCVD法によって成膜した非晶質シリコンを使用している。

【0039】この光起電力装置の特徴とするとところは、n型非晶質半導体(53n)として水素を含有する非晶質半導体にレーザービーム等によるエネルギーービームを照射することによって、その表面に凹凸形状を施したことにある。このn型非晶質半導体(53n)は、前述したノンドーピングの非晶質半導体と比べドーピングの有無という差異はあるものの、そのレーザエネルギー密度と凹凸の程度との関係(図3)については殆どノンドーピングのものと同様である。従って、エネルギーービームの照射条件は第2の実施例と同様としている。

【0040】なお、このn型非晶質半導体(53n)はエネルギーービーム照射を受けることによって、膜中の一部が多結晶半導体化するが、この様な状態の膜についても本願発明で言う一導電型半導体に含まれるものである。

【0041】図5に、上記各非晶質半導体膜の膜形成条件について表4に示す

【0042】

【表4】

基板温度 (°C)	R Fパワー (W/cm <sup>2</sup> )	ガス流量 (sccm)	圧力 (Pa)	膜厚 (Å)
250	0.01	SiH <sub>4</sub> = 20 1XHe/H <sub>2</sub> = 20	6.65	3000

【0043】この本発明光起電力装置と従来の光起電力装置とを比較した場合、光電変換効率において、後者が約8%であるのに対して、前者は約10%と高い効率を示すことを確認している。なお、この従来の光起電力装置としては、n型非晶質半導体に凹凸形状のためのエネルギーービームを照射しなかったことのみを異にするものである。

【0044】なお、第3の実施例では、光起電力装置の構成として背面電極(52)を設けたが、本発明の特徴であるエネルギーービームの照射によって形成された導電性半導体を光電変換層を構成する半導体としての機能に加え

て、この背面電極としての機能を併せもつものとして利用することもできる。即ち、これはそのエネルギーービームの照射により、その導電性半導体中のドーピントが非常に活性化されることから、光電変換層としての導電性半導体として機能すると共に、キャリアの取り出し用電極としても機能することができる事となる。この場合にあっては、上記第3の実施例におけるような背面電極は不要となる。

【0045】前述した実施例の半導体材料として主に非晶質半導体を使用したが、本発明の効果は斯る半導体材料に限られるものではなく、例えば多結晶半導体や導電

(5)

特開平6-97475

10

9

晶半導体の組合せによって成る光電変換層であっても、水素を含有した非晶質シリコン材料を使用する限り全く同様に形成できる。更にはこの光電変換層としては、実施例で利用したプラズマCVD法等によって形成されたものだけに限られるものではなく、例えば固相成長法等で形成されたものであってもよい。

## 【0046】

【発明の効果】本発明光起電力装置によれば、絶縁性セラミックス粒を含む絶縁膜を基板上に形成することで、その基板表面にその絶縁性セラミックス粒の大きさを反映した凹凸形状を備えさせることができることとなる。特に、本発明においては、この絶縁性セラミックス粒の粒間にその絶縁膜が埋まり、更にはこのセラミックス粒の表面は薄いその絶縁膜が覆われることから、鋭利な突出部がその基板表面に生じることを抑止することができる。

【0047】従って、本発明光起電力装置にあっては、基板表面の凹凸による歩留まりの低下が生じることがなく、むしろ効率的な光反射に基づく光電変換効率の向上が成し得る。

【0048】また、本発明光起電力装置にあっては、膜中の水素量が制御された非晶質シリコン材料にエネルギーーピームの照射を行うことによって、所望の凹凸形状を\*

\* 備えた基板あるいは一導電型半導体を製造することが可能となる。このため、再現性のよい凹凸形状が出来ると共に、その一導電型半導体を使用することで、従来の光入射のための透明遮光板等を不要とすることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明光起電力装置の第1の実施例の素子構造断面図である。

【図2】水素を含有する非晶質シリコンへのエネルギーーピーム照射のエネルギー密度と、凹凸形状の程度を示す特性図である。

【図3】非晶質シリコンの形成条件と膜中水素含有量との関係を示す特性図である。

【図4】本発明光起電力装置と従来例光起電力装置の光感度特性図である。

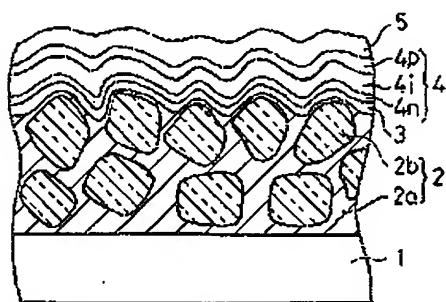
【図5】本発明第3の実施例光起電力装置の素子構造断面図である。

【図6】従来例光起電力装置の素子構造断面図である。

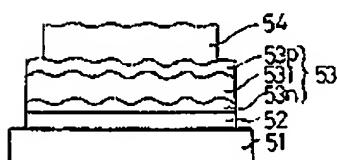
## 【符号の説明】

- |                    |           |
|--------------------|-----------|
| (1)…基板             | (2)…絶縁膜   |
| 20 (2b)…絶縁性セラミックス粒 | (3)…背面電極  |
| (4)…光電変換層          | (5)…透光性電極 |
|                    |           |

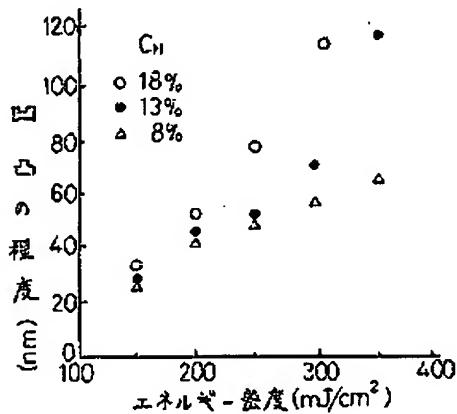
【図1】



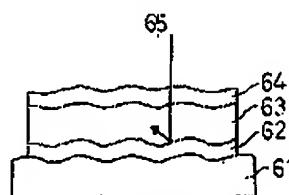
【図5】



【図2】



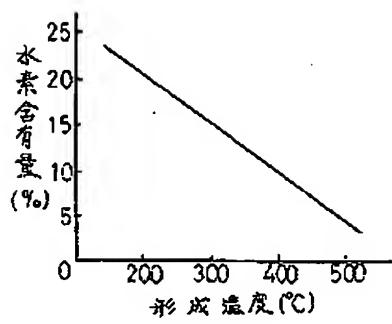
【図6】



(7)

特開平6-97475

【図3】



【図4】

